



(19) RU (11) 2 087 483 (13) C1  
(51) Int. Cl. 6 C 08 B 37/08, B 01 J 20/30

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 93055356/25, 21.12.1993

(46) Date of publication: 20.08.1997

(71) Applicant:  
Sova Vjachaslav Vasil'evich

(72) Inventor: Sova V.V.,  
Frajman D.B., Bannikov V.V., L'vovich F.I.

(73) Proprietor:  
Sova Vjachaslav Vasil'evich

(54) METHOD OF PREPARING CHITOSAN

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology. SUBSTANCE: chitosan is used as sorbent and is prepared by grinding natural chitin - containing stock, decalcination with 1.5% hydrochloric acid solution and deproteinization with 1-5% hydrochloric acid solution and also by washing and deacetylation with 46-47% sodium hydroxide solution. Chitin-containing stock

is ground to obtain at least 90% particles having from (+5) to (0.5) fractions. Prior to washing operation, three cycles of deproteinization and decalcination are carried out alternately. Each subsequent cycle of the alternating stages is carried out at temperature higher than that in the preceding stage. EFFECT: more efficient preparation method. 6 cl

R U 2 0 8 7 4 8 3 C 1

R U 2 0 8 7 4 8 3 C 1



(19) RU (11) 2 087 483 (13) С1  
(51) МПК<sup>6</sup> С 08 В 37/08, В 01 J 20/30

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93055356/25, 21.12.1993  
(46) Дата публикации: 20.08.1997  
(56) Ссылки: Bzzeski M. "Bouleten Morski Institut Rubaski. - Gdynia, 1985, v. 14, N 3 - 4, p. 57 - 60.

(71) Заявитель:  
Сова Вячеслав Васильевич  
(72) Изобретатель: Сова В.В.,  
Фрайман Д.Б., Банников В.В., Львович Ф.И.  
(73) Патентообладатель:  
Сова Вячеслав Васильевич

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ХИТОЗАНА

(57) Реферат:  
Изобретение относится к химической технологии, в частности к технологии получения хитозана, который может использоваться в качестве сорбента. Получают хитозан путем измельчения природного хитинсодержащего сырья; декальцинированием 1-5%-ным раствором соляной кислоты и депротеинизацией 1-5%-ным раствором гидроксида натрия; а

также промывкой и деацетилированием 46-47%-ным раствором гидроксида натрия. Причем хитинсодержащее сырье измельчают до получения не менее 90% частиц фракции (+5) - (-0,5). Затем перед промывкой проводят три цикла из чередующихся стадий депротеинизации и декальцинирования. Каждый последующий цикл из чередующихся стадий проводят при более высокой температуре, чем предыдущую. 5 з.п. ф-лы.

R U 2 0 8 7 4 8 3 C 1

R U 2 0 8 7 4 8 3 C 1

R U 2 0 8 7 4 8 3 C 1

Настоящее изобретение относится к химической технологии получения сорбентов на основе хитозана.

Известен способ получения хитозана, включающий декальцинирование 3,5%-ным раствором соляной кислоты при соотношении ТЖ 1:4 и температуре 20°C, удаление жиров экстракцией в уксусно-этиловом эфире при температуре 30°C, депротеинизацию 3,5%-ным едким натром 24 час при t = 25°C, деацетилирование 50%-ным NaOH при t = 80-96°C в течение 15-30 минут, промывку и сушку при 80°C [1].

Недостатком известного способа является невысокая степень деацетилирования 56-70%-ным NaOH, что свидетельствует о невысоком качестве продукта. В полученном хитозане высокое содержание минеральных примесей. Процесс идет периодически, поэтому производительность процесса невысокая.

Выход продукта в способе 70% от хитина. Известным способом нельзя получить хитозан с высокой молекулярной массой.

Для устранения указанных недостатков предложен способ получения хитозана, включающий измельчение хитинсодержащего сырья, депротеинизацию 1-5%-ным раствором гидроксида натрия, декальцинирование 1-5%-ным раствором соляной кислоты, деацетилирование 46-47%-ным раствором гидроксида натрия при температуре 80-85°C, причем измельчение ведут до получения не менее 90% частиц фракции (+5)°C(-0,5), перед деацетилированием дополнительно проводят соответственно дополнительные стадии депротеинизации и декальцинирования, первую стадию депротеинизации ведут 1-3 час и первую стадию декальцинирования ведут 0,5-1,5 час, вторую стадию депротеинизации ведут 1-3 час, вторую стадию декальцинирования ведут 0,5-1,5 час, третью стадию депротеинизации ведут 1-3 час, декальцинирование -0,5-1,5 час.

Стадии проводят без промежуточных промывок, т.е. сокращается расход воды. Кроме того, процесс ведется полунепрерывно, что позволяет увеличить производительность. Все стадии декальцинирования ведут при температуре 35-55°C, а депротеинизации - при температуре 60-85°C.

Основная задача при выполнении всех этих операций заключается в сохранении неповрежденной (по возможности) многозвездной молекулы хитина при максимальной степени деацетилирования (не менее 70% ацетильных групп, замененных водородом).

После каждой стадии процесса маточник удаляют и тщательно промывают твердую фазу питьевой водой до pH 6-7. Расход воды при этом достигает 180 м<sup>3</sup> на тонну хитозана.

Необходимую для процесса щелочь готовят растворением твердого едкого натра в воде.

Стадии депротеинизации (удаление белка), декальцинирования (удаление карбоната кальция) и деацетилирования (замена ацетильных групп) проводятся либо в одном реакторе, либо перегрузкой отфильтрованной твердой фазы в другие аппараты. Процесс осуществляется периодически.

Настоящее изобретение позволяет удалять белок и углекислый кальций из панциря депротеинизацией и декальцинированием в несколько стадий в более мягких условиях. Вначале снимают часть белка щелочным раствором, затем декальцинирование, эти стадии повторяют еще два раза без промежуточных стадий промывки. Готовый хитин, который получается после перечисленных стадий, подвергают деацетилированию с помощью 46-47%-ного раствора гидроксида натрия. Гидроксид натрия может быть получен методом диафрагменного электролиза или мембранным способом. Условия диафрагменного электролиза стандартны.

Время реакции деацетилирования 4 часа, температура процесса: 1 час 82-83°C, 1,5 часа 88-90°C, 1,5 часа 82-83°C. По истечении этого времени смесь в аппарате разбавляют питьевой водой на половину и отсасывают маточный раствор. Хитозан промывают питьевой водой до pH 7, фильтруют на центрифуге и сушат до содержания воды не более 10%

Разбавленный раствор щелочи подвергают упарке при разрежении 680-720 мм рт.ст. до концентрации 50% и вновь возвращают в цикл.

Пример. В качестве хитинсодержащего сырья берут 42 кг панциря комчатского краба, измельчают в шаровой мельнице до получения 90% частиц фракции (+5)°C(-0,5). Измельченный панцирь в количестве 40 кг загружают в предварительно подогретый до 63°C 4%-ный раствор гидроксида натрия, взятого в количестве 270 ликов.

Реакционную массу перемешивают в течение 1 часа 30 минут, поддерживая указанную температуру. После окончания процесса маточный раствор удаляют в сборник отработанного щелочного раствора. В аппарат загружают 270 л 1,5%-ного раствора соляной кислоты, подогревают до 35 °C и выдерживают при перемешивании 1 час.

Удаляют маточный раствор в сборник отработанного кислого раствора и загружают 240 ликов 4%-ного раствора гидроксида натрия. Нагревают до температуры 75 °C и выдерживают при перемешивании 2 часа. Удаляют маточник и загружают 240 л 3%-ной соляной кислоты, нагревают до 40 °C и выдерживают при перемешивании 1 час 30 минут. Удаляют маточный раствор и загружают 240 л 4%-ного раствора гидроксида натрия.

Реакционную смесь перемешивают при t = 82°C в течение 3 час, удаляют маточный раствор и загружают 240 л 3%-ного раствора соляной кислоты. Реакционную смесь перемешивают при t = 45°C в течение 2 час.

Маточник удаляют и подают промывную воду и отмывают до pH промывной воды, равной 7. В полученный мокрый хитин, содержащий влаги до 80% добавляют 200 л 52%-ного раствора гидроксида щелочи, и в реакционной смеси образуется 46%-ный раствор гидроксида натрия.

Деацетилирование ведется при t = 84 °C в течение 4 часов. Полученный хитозан промывается водой. Промывка осуществляется паровым конденсатором.

Маточный раствор после стадии деацетилирования содержит 32% NaOH, его

R U 2 0 8 7 4 8 3 C 1

укрепляют до 52% например, упариванием и вновь направляют на повторное использование или для получения гипохлорита натрия, или на гидролиз жиров мыловаренного производства, или на станции водоочистки и нейтрализации в качестве реагента, этот раствор может быть отправлен в стекольное производство.

Из маточного раствора со стадии депротеинизации выделяют белок и направляют на смешение с маточным раствором со стадии декальцинирования. После смешения получаем раствор и доводим его до pH 7 с дальнейшим его использованием для растворения соли в хлорном производстве или в мыловарении.

Полученный хитозан характеризуется следующими характеристиками:

содержание основного вещества 99,98% примеси 0,020 (в пересчете на сухое вещество)  
несгораемый остаток 0,015%  
тяжелые металлы, в том числе железо 0,005%  
степень деацетилирования 78%  
выход целевого продукта 96% от полученного хитина  
вязкость 1% хитозана в 1%-ном растворе уксусной кислоты 1,1 Па

Полученный хитозан может быть использован в качестве адсорбента при дезодорации газовых смесей, содержащих метилмеркаптан и другие кислые газы. Полученный хитозан используется для выделения тяжелых металлов, например ртути и кадмия, из промышленных отходов.

Процесс декальцинирования осуществляется в пределах 1-5%-ного раствора соляной кислоты; ниже 1% нецелесообразно использовать растворы, поскольку резко возрастают реакционные объемы, а выше 5% процесс идет бурно, происходит вспенивание, что ухудшает характеристики способа. При времени меньше 0,5 часа по стехиометрии не происходит полностью реакции, выше 2 часов проводить процесс не имеет смысла, т.к. процесс завершился, вымывать кальций из частиц уже невозможно.

При температуре ниже 35°C не будет удален полностью кальций, который должен быть извлечен полностью на этой стадии. Выше 55°C неоправданно растут тепловые затраты.

#### Стадии депротеинизации.

При концентрации раствора ниже 1% гидроксида натрия будут задействованы большие реакционные объемы.

При содержании в растворе гидроксида натрия выше 5% происходит осмоление белка, присутствующего в хитинсодержащем сырье, и процесс депротеинизации не идет.

Если процесс идет меньше 1 часа, то реакция не проходит полностью, а выше 3

часов нецелесообразно из-за окончания реакции.

При температуре ниже 60°C низка скорость реакции, а выше 85°C процесс становится опасным, т.к. можно разрушить цепочку хитозана.

#### Стадия деацетилирования.

При концентрации ниже 46% степень деацетилирования резко падает, а при увеличении выше 47% цепочка хитозана рвется.

В температурном интервале 80-85°C цепочка хитозана остается неразрушенной.

Таким образом, получен хитозан с высокой степенью деацетилирования, с высокой молекулярной массой и хорошими сорбционными свойствами.

#### Литература.

[1] Brzeski M. "Boulezen Morski Institut Rubacki", Gdynia, 1985, vol. 14, N 3-4, p. 57-60.

#### Формула изобретения:

1. Способ получения хитозана, включающий измельчение природного хитинсодержащего сырья, декальцинирование 1 5%-ным раствором соляной кислоты, депротеинизацию 1 5%-ным раствором гидроксида натрия, промывку и деацетилирование 46 47%-ным раствором гидроксида натрия при 80 85°C и отделение хитозана от маточного раствора, отличающийся тем, что хитинсодержащее сырье измельчают до получения не менее 90% частиц фракции (+5) (-0,5), после чего перед промывкой проводят три цикла из чередующихся стадий депротеинизации и декальцинирование, при этом депротеинизацию ведут при 60 - 85°C в течение 1 3 ч, декальцинирование при 35 55 °C в течение 0,5 2 ч, причем каждый последующий цикл из чередующихся стадий проводят при более высокой температуре, чем предыдущий.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что маточный раствор со стадии деацетилирования концентрируют и подают на стадию деацетилирования.
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что маточный раствор со стадии деацетилирования направляют на хлорирование с получением гипохлорита натрия.
4. Способ по п.1, отличающийся тем, что маточный раствор со стадии деацетилирования подают на стадию гидролиза жиров в мыловаренном производстве.
5. Способ по п.1, отличающийся тем, что маточный раствор со стадии деацетилирования подают на травление изделий из алюминия.
6. Способ по п.1, отличающийся тем, что маточный раствор со стадии деацетилирования подают на нейтрализацию и очистку сточных вод.